

(19) 中华人民共和国专利局

(11) 公开号 CN 1042092A



(12) 发明专利申请公开说明书

(21) 申请号 88107136.6

(51) Int.Cl⁵

B01J 23/84

(43) 公开日 1990年5月16日

(22) 申请日 88.10.26

(71) 申请人 中国科学院生态环境研究中心

地址 北京市海淀区肖庄

(72) 发明人 陈宏德 顾其顺 况荣祯

(74) 专利代理机构 中国科学院专利事务所

代理人 李泰敏 刘文意

B01J 37/02

说明书页数: 10 附图页数:

(54) 发明名称 一种稀土复合氧化物型蜂窝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

一种适用于含铅汽油车排气净化用的催化剂, 它是以蓝青石质蜂窝载体作为第一载体, 以内含粘合剂、稳定剂的活性氧化铝浆液为第二载体涂层, 以贱金属和稀土元素组成的复合氧化物、少量贵金属为催化活性组分。本发明还提供了该种催化剂的制备方法, 即是由第一载体浸渍活性氧化铝的涂敷液后, 经干燥、焙烧, 再经浸渍催化活性组分的涂敷液, 接着进行第二次干燥、焙烧、氢还原形成 ABO_3 结构的稀土复合氧化物型蜂窝催化剂。

(8J) 第1256号

权 利 要 求 书

1、一种由载体和催化活性组分构成的具有 ABO_3 结构的稀土复合氧化物型蜂窝催化剂，其特征在于以内部具有平行孔道，其孔密度为40—64孔/平方厘米的堇青石质蜂窝材料为第一载体，以内含粘合剂、稳定剂的活性氧化铝浆液为第二载体涂层，以贱金属和稀土元素组成的复合氧化物、少量贵金属为催化活性组分构成 $A_{x_1}A_{x_2}A_{x_3}B_{y_1}B_{y_2}B_{y_3}O_3$ 结构的催化剂，其A位以元素周期表中两种或三种La、Ce、Pr、Nd等稀土元素、K、Na等碱金属以及Mg、Ca、Sr、Ba等碱土金属元素所组成，B位为周期表中两种或三种Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Pb、Zr、Pt、Pd等金属元素所组成，其中 X_1, X_2, X_3 ，分别在0.1—0.9之间， Y_1, Y_2, Y_3 分别在0.999—0.001之间，且 $X_1+X_2+X_3=1, Y_1+Y_2+Y_3=1$ 。Pt或Pd在催化活性组分中的含量按原子比在0.001—0.2之间。

2、按照权利要求1所述的催化剂，其特征在于作为第二载体涂层的活性氧化铝浆液内含的粘合剂为铝溶胶及盐酸、硝酸中的一种无机酸，活性氧化铝与铝溶胶的重量比为1:0.5—2，铝溶胶的浓度（按 Al_2O_3 计）为每毫升含 Al_2O_3 0.1—0.2克。

3、按照权利要求1所述的催化剂，其特征在于作为第二载体涂层的活性氧化铝浆液内含的稳定剂为La、Ce、Pr、Nd等混合稀土氧化物及Ba、Sr等碱土金属，稳定剂的含量占活性氧化铝的1—8 %。

4、按照权利要求1、2、3所述的催化剂，其特征在于催化活性组分占整个载体重量的4—10 %。

5、一种按照权利要求1所述的催化剂的制备方法，主要包括将

载体浸渍涂敷液，然后干燥、焙烧、活化，其特征在于将作为第一载体的内部具有平行孔道，其孔密度为40—64孔/平方厘米的堇青石质蜂窝材料浸渍在含有稳定剂、粘合剂的耐高温的 Al_2O_3 的浆液中，然后经第一次干燥、焙烧形成第二载体，接着将这涂敷活性氧化铝的蜂窝载体浸渍在以贱金属和稀土元素组成的复合氧化物、少量贵金属的催化活性组分的涂敷液中，之后再经第二次干燥、焙烧、再经氢还原形成结构为 ABO_3 的催化剂。

6、按照权利要求5所述的催化剂的制备方法，其特征在于 Al_2O_3 浆液中所含的粘合剂为铝溶胶及盐酸、硝酸中的一种无机酸，活性氧化铝与铝溶胶的重量比为1:0.5-2；铝溶胶的浓度（按 Al_2O_3 计）为每毫升含 Al_2O_3 0.1-0.2克。

7、按照权利要求5所述的催化剂的制备方法，其特征在于 Al_2O_3 浆液中所含的稳定剂为La、Ce、Pr、Nd等混合稀土氧化物及Ba、Sr等碱土金属，稳定剂的含量占活性氧化铝重量的1—8%。

8、按照权利要求5所述的催化剂的制备方法，其特征在于催化剂的活性组分是根据 $A_{x_1} A_{x_2} A_{x_3} B_{y_1} B_{y_2} B_{y_3} O_3$ 结构的化学组成计算而配制的，其A位以元素周期表中两种或三种La、Ce、Pr、Nd等稀土元素和K、Na等碱金属以及Ca、Sr、Mg、Ba等碱土金属元素所组成，B位为周期表中两种或三种Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Pb、Zr、Pt、Pd等金属元素所组成，其中 x_1, x_2, x_3 分别在0.1-0.9之间， y_1, y_2, y_3 分别在0.999-0.001之间， $x_1+x_2+x_3=1$ ， $y_1+y_2+y_3=1$

Pt或Pd在催化活性组分中的含量按原子比在0.001-0.2之间。

9、按照权利要求5、8所述的催化剂的制备方法，其特征在于催化活性组分是配制成硝酸盐混合物的水溶液，同时添加共浸渍剂。

10、按照权利要求9所述的催化剂的制法，其特征在于添加的共浸渍剂为草酸、酒石酸、或柠檬酸。

11、按照权利要求5所述的催化剂的制法，其特征在于第一载体浸渍活性 Al_2O_3 浆液后，经第一次干燥、焙烧，第二载体经浸渍催化活性组分的涂敷液后进行第二次干燥、焙烧，其一次、二次干燥均经过在室温下阴干2小时，再经微波炉在 $80^{\circ}C-90^{\circ}C$ 下烘干10-30分钟，再经烘箱在 $100^{\circ}C-120^{\circ}C$ 下烘干2-3小时，一次焙烧是在马福炉中 $850^{\circ}C$ 下焙烧3小时，二次焙烧是在马福炉中 $300^{\circ}C-800^{\circ}C$ 焙烧2.5小时。

12、按照权利要求5所述的催化剂的制法，其特征在于氢还原的温度为 $350^{\circ}C-450^{\circ}C$ ，时间为2小时。

13、按照权利要求5所述的催化剂的制法，其特征在于载体每次浸渍的时间为数分钟至1小时，浸渍的方式可一次浸渍也可采取多次重复浸渍。

一种稀土复合氧化物型蜂窝催化剂及其制备方法

本发明涉及含铅汽油车排气净化用的一种稀土复合氧化物型蜂窝催化剂及其制备方法。

自从七十年代稀土复合催化剂问世以来，将它用在内燃机净化方面已进行了大量的研究工作，不论在它的组成配比还是制备方法方面，种类繁多。

内燃机尾气净化用的催化剂，不仅要具备将污染气体中的CO、总烃等催化氧化成无害的CO₂和水，而且要适应许多苛刻的条件，如排气温度高达1000℃以上的热气流冲击，尾气中存在的硫、铅、磷等组分对催化剂的中毒作用；要经受5万公里以上里程行车的考验以及保证对发动机动力性能的影响降至最小，即催化净化器的装置要尽可能小，活性高、气阻小以及价格低等因素。

美国、日本自七十年代末，采用的商品催化剂均为贵金属型，如u.s.p 3,914,389，日本专利40,878(1976)。非贵金属及稀土混合氧化物催化剂虽然单位体积的价格较低，如CN85102282A, CN86103200A,但由于它们活性低，使用空速也小，催化剂的装量要求多，对净化箱来说，也并不经济。美国专利3,897,367(1975)采用稀土钙钛矿掺加Pt、Ru,可改善催化剂的性能，但含Pt量比较高；此外也有报导，如Pat.NoJ.57601443, J.61011140,采用稀土钙钛矿催化剂添加少量贵金属，但它们是涂载在氧化铝小球上，造成气流阻力增加，且随使用时间延长而粉化，造成二次空气污染。

本发明的目的是提供一种稀土复合氧化物型蜂窝催化剂及制备方法，使之更好地满足含铅汽油车排气净化的需要，进一步解决由汽车造成的环境污染的严重问题。

本发明为一种由载体和催化活性组分构成的具有 ABO_3 结构的稀土复合氧化物型蜂窝催化剂，其特征在于以内部具有平行孔道，其孔密度为40—64孔/平方厘米的堇青石质蜂窝材料为第一载体，以内含粘合剂、稳定剂的活性氧化铝浆液为第二载体涂层，以贱金属和稀土元素组成的复合氧化物、少量贵金属为催化活性组分构成 $A_{x_1}A_{x_2}A_{x_3}B_{y_1}B_{y_2}B_{y_3}O_3$ 结构的催化剂，其A位以元素周期表中两种或三种La、Ce、Pr、Nd等稀土元素和K、Na等碱金属以及Ca、Sr、Ba、Mg等碱土金属元素所组成，B位为元素周期表中两种或三种Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Pb、Zr、Pt、Pd等金属元素所组成，其中 X_1, X_2, X_3 分别在0.1—0.9之间， Y_1, Y_2, Y_3 分别在0.999—0.001之间，以及 $X_1+X_2+X_3=1, Y_1+Y_2+Y_3=1$ ，Pt或Pd在催化活性组分中的含量按原子比在0.001—0.2之间，催化活性组分占整个载体重量的4—10%。

本发明的催化剂的制备方法，主要包括将载体浸渍涂敷液，然后干燥、焙烧、活化，其特征在于将作为第一载体的内部具有平行孔道，其孔道密度为40—64孔/平方厘米的堇青石质蜂窝材料浸渍在含有稳定剂和粘合剂的耐高温的 Al_2O_3 的浆液中，其中稳定剂为La、Ce、Pr、Nd等混合稀土氧化物以及Ba、Sr等碱土金属，稳定剂的含量占活性氧化铝重量的1—8%，粘合剂为铝溶胶及盐酸、硝酸中的

一种无机酸，活性氧化铝与铝溶胶的重量比为1.0.5~2；铝溶胶的浓度(按 Al_2O_3 计)为每毫升含 Al_2O_3 0.1~0.2克。然后经第一次干燥、焙烧形成第二载体，接着将这涂敷活性氧化铝的蜂窝载体浸渍在以贱金属和稀土元素组成的复合氧化物、少量贵金属的催化活性组分的涂敷液中，之后再经第二次干燥、焙烧，再经氢还原形成结构为 ABO_3 的催化剂。

第二载体涂层浆液的制备，第一步是制备铝溶胶，称取一定量的铝片(纯度>99.5%)，加入8-15%的HCl，在温度为60—100℃条件下加热回流，待铝片与HCl完全反应即制得所需铝溶胶，然后将活性氧化铝粉与铝溶胶按一定比例在球磨缸中混合，再在球磨机上球磨18—24小时，其特征在于氧化铝粉需在500—600℃预焙烧5—7小时；浆液中含有1—8%的La、Ce、Pr、Nd等混合稀土氧化物以及Ba、Sr等碱土金属，铝溶胶的浓度(按 Al_2O_3)为每毫升含 Al_2O_3 0.1-0.2克，氧化铝粉与铝溶胶的重量比为1.0.5—2，用盐酸或硝酸等一种无机酸调节铝溶胶的PH值为2—4。

对汽油车净化用催化剂，采用孔密度40—64孔/平方厘米的蜂窝体，它具有较大的几何外表面，有利于催化反应的进行。在氧化铝浆液中加入粘合剂可使第二载体涂层均匀、牢固，不致在热冲击下使涂层脱落，以保证催化活性组分的涂载量，在氧化铝浆液中加入稳定剂可提高第二载体的热稳定性，即提高活性氧化铝的相变温度而不致降低表面积。

按催化剂 ABO_3 的结构组成计算配制硝酸盐混合物的水溶液，同时添加共浸渍剂，共浸渍剂可为草酸，酒石酸，或柠檬酸等，加

上述这些共浸渍剂可使活性组分混合液稳定，而且提高催化剂活性，同时可大大降低形成 ABO_3 结构催化剂的焙烧温度和缩短焙烧时间。一般不加上述共浸渍剂的溶液要形成 ABO_3 结构的催化剂须在 1000°C 以上焙烧数天(如USP 3,897,367报导)，而加了共浸渍剂，只须在 $700^{\circ}\text{C}-800^{\circ}\text{C}$ 下焙烧数小时，这在工业生产中是十分有经济价值的。

制备催化剂均要经过二次干燥，焙烧过程，第一载体浸渍活性氧化铝浆液后，经第一次干燥，焙烧，第二载体浸渍催化活性组分的涂敷液后经第二次干燥焙烧，其一次、二次干燥均在室温下，阴干2小时，再经微波炉在 $80^{\circ}\text{C}-90^{\circ}\text{C}$ 下烘干10—30分钟，再经烘箱在 $100-120^{\circ}\text{C}$ 下烘干2—3小时，一次焙烧是在马福炉中 850°C 下焙烧3小时，二次焙烧是在马福炉中 $300^{\circ}\text{C}-800^{\circ}\text{C}$ 焙烧2.5小时。微波干燥后焙烧可使活性组分在载体表面分散均匀，以防活性组分在载体表面单向流动，影响催化活性和催化剂外观。经焙烧好的催化剂须在 $350^{\circ}\text{C}-450^{\circ}\text{C}$ 下通氢气还原2小时即得所需的催化剂。

本发明与现有技术相比具有如下特点和积极效果：

1. 在结构组成上，采用孔密度为40—64孔/平方厘米的堇青石蜂窝体作为催化剂基体，具有较大的几何表面，第二载体氧化铝中加入粘合剂和稳定剂，可使氧化铝涂层牢固、均匀，耐高温，催化剂活性组分采用非贵金属为主的稀土复合氧化物部分取代贵金属，成本较低，原料易得。

2. 在制备工艺上，在活性组分中添加共浸渍剂，可使溶液长

期保持稳定，可在较低温度下快速形成 ABO_3 晶体结构的催化剂，大大缩短了催化剂生产周期。

3、在催化剂性能上，本发明可与贵金属催化剂媲美。具体表现在：(1) 催化剂起燃温度低，CO和HC的起燃温度(指它们转化50%时所需最低温度)分别为 250°C 和 270°C ；(2)空速特性好，可使用空速达 $10\text{万}-12\text{万hr}^{-1}$ ，从而不致因催化剂装量多而影响发动机动力性能；(3) 能经受高温热冲击，最高使用温度可达 1000°C ；(4) 特别指出的是该催化剂具有较强的抗Pb、S、P中毒性能，我们使用Pb含量高于我国实际使用的汽油中Pb含量1个数量级以上的汽油(即6克Pb/每升汽油)进行强化中毒实验，连续运行近300小时，催化活性未见下降。这些都是同类催化剂所不可比的。(5) 该催化剂寿命可经受5万KM以上的长期连续使用，而活性无明显下降。

下面结合实施例具体描述该催化剂，催化剂制备方法和催化剂性能的测试结果，

实施例1

制备耐高温的 Al_2O_3 浆液，先称取130克铝片，(纯度 $>99.5\%$)，加入10%的HCL1000毫升，在三角烧瓶中加热回流，温度控制在 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，待铝片与HCL完全反应后即制得备用的铝溶胶。然后称取 500°C 预焙烧6小时的氧化铝粉910克，分别加入 La_2O_3 32g, CeO_2 3.6g以及硝酸钡46.5g，混合后加入上述制备好的铝溶胶800克(在加入前先将800克上述浓度的溶胶用600毫升蒸馏水稀释，并用HCL调节

PH 为3—3.5), 然后在球磨缸中用球磨机球磨约18小时, 即制得 Al_2O_3 浆液。

将作为第一载体的内部具有平行孔道其孔密度为40—64孔/平方厘米的堇青石质蜂窝材料浸渍在上面制得的 Al_2O_3 浆液10分钟之后, 用压缩空气吹去孔道中的剩余液经室温下阴干2小时, 再经微波炉在80℃烘干10分钟, 再经烘箱在100℃烘干2小时, 接着在马福炉中850℃焙烧3小时。

根据配方 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Co}_{0.98} \text{Pt}_{0.02} \text{O}_3$ 称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 13.86克, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 1.6克, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11.52克 混合后加入50毫升蒸馏水溶解, 再加入4.9克/升的铂溶液32毫升和柠檬酸16.8克, 然后将涂有 Al_2O_3 的堇青石蜂窝体浸入此溶液中15分钟, 取出用压缩空气(0.3—0.5 Kg/cm^2)吹去孔道中剩余液, 室温下阴干2小时, 微波炉中80℃干燥10分钟, 再在烘箱中100℃烘干2小时, 然后放入马福炉中300℃焙烧半小时, 使硝酸盐分解, 再在800℃焙烧2小时, 再通氢在400℃还原2小时后, 即得到催化剂产品。该种催化剂性能测定如下。

(1) 用配气法评价初活性, 使用流动反应装置, 在含有0.5% CO 的空气中, 空速为3万 hr^{-1} 的条件下, 其温度和转化率的关系如表1所示:

表1

催化剂入口温度℃	158	175	180
CO转化率(%)	21.6	74.0	100

(2) 抗 SO_2 中毒性能,在流动反应装置中,通入含0.4%的CO和50 PPM SO_2 的空气,同时通入10%的水蒸气,反应温度使用350℃,连续运转13小时,CO转化率仍保持在100%。

(3) 6万KM定际行车考核,将催化剂安装在北京212吉普车上,催化剂装量近2升,最高空速12万 hr^{-1} ,CO和HC转化率随行车里程的变化如表2所示。CO和HC的平均转化率分别为79.3%和62.2%。

表2

万公里	0.016	0.46	1.24	1.82	3.35	3.58
CO转化率(%)	72	87	70	77	94	94
HC转化率(%)	62	72	63	74	65	65

万公里	3.74	4.21	6.03
CO转化率(%)	86	67	67
HC转化率(%)	45	73	41

结果表明,这种催化剂在未通入二次空气的情况下,使用含铅汽油,经6万KM的长期运行,活性仍令人满意。

实施例2

根据配方 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Pd}_{0.2}\text{O}_3$ 称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.8克, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 2.54克, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%的硝酸锰溶液) 8.6毫升, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 4.6克, 加入柠檬酸8.4克, 用蒸馏水溶解, 如例1中载体在 Al_2O_3 浆液中浸渍干燥, 焙烧制得第二载体, 再如例1将这种载体浸渍催化剂溶液10分钟, 取出经干燥、焙烧, 再将其浸入0.79克Pd/毫升的钯溶液中1分钟取出干燥, 再在马福炉 500°C 焙烧2小时经通氢在 420°C 还原2小时即得催化剂产品。表3列出了该催化剂在KG550B汽油机上经近300小时的寿命试验结果。催化剂入口温度为 390°C , 空速为 3万hr^{-1} , 汽油中Pb含量为6克Pb/升。与某些同类催化剂相比其寿命差不多高出一个数量级。

表3

运行时间hr	开始	30	115	129	142	165
CO转化率%	99.8	99.5	99.5	97.7	99.4	91.4
HC转化率%	88.5	90.2	92.2	70.6	71.5	68.4

运行时间hr	189	232	260
CO转化率%	91.4	99.7	99.8
HC转化率%	67.6	94.8	87.3

实施例3

根据配方La0.8 Sr0.2 Mn0.5 Ni0.48 Pd0.02 O₃称取La(NO₃)₃ 6H₂O 97.3克, Sr(NO₃)₂ 6.34克, Mn(NO₃)₂(50%的硝酸锰)溶液211.2克, Ni(NO₃)₂ 6H₂O 116.0克, 加蒸馏水溶解后, 再加入0.015克Pd/毫升的钯溶液70毫升, 以下按例1所述的步骤制得催化剂, 将制得的该催化剂用KG-550B型汽油机尾气考察其空速特性, 固定催化剂床入口温度为290℃(汽油中含铅量为6克Pb/升), 结果如表4所示:

表4

空速值万Hr ⁻¹	CO转化率(%)	HC转化率(%)
3	99.5	90.5
5	99.5	91.8
6	99.6	90.4
8	99.5	91.6
9	98.4	90.0
10	95.1	84.5

实施例4

根据配方La 0.8 Sr 0.2 Co0.098 Pt0.01 Pd0.01 O₃称取La(NO₃)₃ 6H₂O 13.86g, Sr(NO₃)₂ 1.69g, Co(NO₃)₂ 6H₂O 11.52g混合后用蒸馏水溶解, 再加入4.9克/升的铂溶液16毫升和9.67克/升的钯溶液4.4毫升, 按例1的步骤进行即可得到催化剂产品, 将制得的

催化剂用BC—1型比表面测定仪测得不同焙烧温度下焙烧2小时的表面积结果如表5所示,

表5

焙烧温度℃	500	600	700	800
催化剂表面积 m^2/g	9.9	8.6	8.4	8.8

测定结果表明,这种催化剂在上述温度下焙烧2小时,表面积无明显变化,又将其在1000℃高温下热老化3小时测定其活性变化,结果 $CO_{T90\%}$ (指CO转化90%时的温度)从181℃提高到200℃左右,上述结果表明,这种催化剂具有良好的热稳定性。

实施例5

根据 $K_{0.2}La_{6.6}Sr_{0.2}Zr_{0.98}Pd_{0.02}O_3$ 配方取 KNO_3 0.81克, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 10.4克, $Sr(NO_3)_2$ 1.69克, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 10.5克加入蒸馏水溶解再加入0.04克 $PdCl_2$ /毫升的溶液3.6毫升,混合后加入8.4克柠檬酸,按例1方法制得催化剂样品。按例1的方法和条件进行催化剂活性评价,结果列于表6。

催化剂入口温度℃	174	176	189
CO转化率(%)	33	90.6	100